

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.05.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 7月12日

REC'D 29 JUN 2001

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-211620

出 願 人  
Applicant(s):

三井化学株式会社

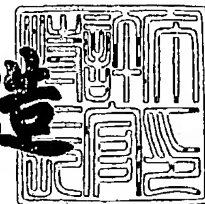
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 6月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3051316

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A761-010

【提出日】 平成12年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 森 亮 二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 木 津 巧 一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 瀧 本 和 幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

特2000-211620

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン系重合体組成物およびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

< A >

(1) A S T M D 1 2 3 8 に準拠して測定されるメルトフローレート (M F R : 2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g 荷重下) が 0 . 1 ~ 4 0 0 g / 10 分であり、

(2) 常温 n-デカン可溶成分を 0 . 0 1 ~ 3 0 重量 % の量で含有し、  
該常温 n-デカン可溶成分の 1 3 5 ° C デカリン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が 0 . 2 ~ 1 0 d l / g であり、

(3) 常温 n-デカン不溶成分の  $^{13}\text{C}$ -NMR 法により求められるペンタッドアイソタクティシティ ( $I_5$ ) が 0 . 9 5 以上である、  
プロピレン系重合体 < A > 2 0 ~ 9 3 重量 % と、

< B >

< B 1 > エチレンと、炭素数 4 ~ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位 (a) の含量が 5 0 ~ 7 0 モル % 、炭素数 4 ~ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位 (b) の含量が 3 0 ~ 5 0 モル % であり、

(ii) 密度が 0 . 8 6 3 g / c m <sup>3</sup> 以下であり、

(iii) 1 3 5 ° C デカリン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が 0 . 1 ~ 1 0 . 0 d l / g であり、

(iv) 示差走査型熱量計 (D S C) で測定したガラス転移温度が - 6 0 ° C 以下であって、結晶化度が 1 % 以下であり、

(v)  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける  $T_{\alpha\alpha}$  に対する  $T_{\alpha\beta}$  の強度比 ( $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$ ) が 0 . 5 以下であり、

(vi)  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルおよび下記一般式 (1)

$$B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] [P_O]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$  は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$  は共重合体中の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位の含有

モル分率であり、 $[P_{OE}]$  は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン連鎖数の割合である。)

から求められる B 値が 0.9 ~ 1.5 である関係を満たす

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 <B1>、および

<B2> (a)エチレンと、(b)炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン及び環状ポリエン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物との共重合体であって、

(i)密度が  $0.870 \sim 0.895 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあり、

(ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが 0.3 ~ 50 g / 10 分の範囲にあり、

(iii)示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度( $T_m$ )と密度( $d$ )とが、 $T_m < 400 \times d - 250$ で示される関係を満足するエチレン系共重合体 <B2>

からなる組成物 <B> であって、当該組成物総量を 100 重量%とした場合に、

<B1> が 1 ~ 50 重量%、<B2> が 50 ~ 99 重量%の割合で配合されてなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物 <B> 6 ~ 79 重量%と、

<C>

無機充填剤 <C> 1 ~ 25 重量%と、

からなることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

#### 【請求項 2】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 <B1> の密度  $d_1$  とエチレン系共重合体 <B2> の密度  $d_2$  との比( $d_2/d_1$ )が 1.05 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロピレン系重合体組成物。

#### 【請求項 3】

弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体 <A> のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物 <B> のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物からなる成形体。

【請求項 5】

成形体がシートまたは射出成形品である請求項 4 に記載の成形体。

【請求項 6】

成形体が自動車用内外装材または電気製品用筐体である請求項 4 に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の技術分野】

本発明は、特に自動車用内外装材、電気製品用筐体等を成形するのに適したプロピレン系重合体組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

従来、ポリプロピレン樹脂の耐衝撃性を向上させる目的で、ポリプロピレン樹脂にエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などのエラストマーを改質剤として配合する手法がよく知られている。

しかしながら、ポリプロピレン樹脂にエラストマーを配合すると、樹脂の剛性が低下してしまうため、エラストマーの配合量には制限があった。また、たとえばポリプロピレン樹脂成形品などの樹脂成形品には、常温での耐衝撃性だけではなく、低温での耐衝撃性が要求される場合がある。低温衝撃性は、常温での耐衝撃性と必ずしも一致するものではなく、このような低温衝撃性を高めるためには、改質剤として柔らかいゴムを使うことが考えられるが、このような柔らかいゴムをポリプロピレン樹脂に配合すると成形体の剛性を損なうことになり、上記と同じ問題を抱えることになる。

【 0 0 0 3 】

このため、剛性と耐衝撃性とのバランスが高レベルで保持できるような改質剤が求められている。一方、上記のような樹脂成形品には、実用に際して破壊されないことが求められている。このため樹脂成形品には、高い剛性を維持したまま

引張破断点伸びが高いことが求められており、すなわち剛性と引張破断点伸びとのバランスが高レベルであるような樹脂改質剤の出現が求められていた。

【0004】

特開平6-192500号公報には、ポリプロピレン重合体に特定の性状を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を配合することによって、剛性と耐衝撃性の物性バランスのよい組成物を得ることが開示されているが、この組成物では、剛性と低温衝撃強度、剛性と引張伸び特性のバランスに関して不充分であり、改良が求められていた。

【0005】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、ポリプロピレン樹脂の剛性を損なうことなく、特に低温での引張破断点伸びや耐衝撃性を改質でき、特に自動車用内外装材、電気製品用筐体等を成形するのに適したプロピレン系重合体組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、

<A>

(1) ASTM D1238に準拠して測定されるメルトフローレート (MFR : 230℃、2.16kg荷重下) が0.1~400g/10分であり、

(2) 常温n-デカン可溶成分を0.01~30重量%の量で含有し、  
該常温n-デカン可溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.2~10dl/gであり、

(3) 常温n-デカン不溶成分の $^{13}\text{C}$ -NMR法により求められるペンタッドアイソタクティシティ ( $I_5$ ) が0.95以上である、  
プロピレン系重合体<A>20~93重量%と、

<B>

<B1> エチレンと、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50~70モル%、炭素数4

～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%であり、

(ii)密度が $0.863\text{ g/cm}^3$ 以下であり、

(iii)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $0.1\sim 10.0\text{ dl/g}$ であり、

(iv)示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が $-60^\circ\text{C}$ 以下であって、結晶化度が1%以下であり、

(v) $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比( $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ )が0.5以下であり、

(vi) $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルおよび下記一般式(1)

$$B\text{値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] [P_O]) \quad \dots (1)$$

(式中、 $[P_E]$ は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_O]$ は共重合体中の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、 $[P_{OE}]$ は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン連鎖数の割合である。)

から求められるB値が $0.9\sim 1.5$ である関係を満たす

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体<B1>、および

<B2>(a)エチレンと、(b)炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン及び環状ポリエン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物との共重合体であって、

(i)密度が $0.870\sim 0.895\text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、

(ii)190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが $0.3\sim 50\text{ g/10分}$ の範囲にあり、

(iii)示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度( $T_m$ )と密度( $d$ )とが、 $T_m < 400 \times d - 250$ で示される関係を満足するエチレン系共重合体<B2>

からなる組成物<B>であって、当該組成物総量を100重量%とした場合に、

(B1)が1～50重量%、(B2)が50～99重量%の割合で配合されてなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物<B>6～79重量%と、



<C>

無機充填剤 <C> 1～25重量%と、  
からなることを特徴とするものである。

【0007】

本発明に係る前記記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 <B1> の密度 $d_1$ とエチレン系共重合体 <B2> の密度 $d_2$ との比( $d_2/d_1$ )が1.05以下であることが望ましい。

本発明のプロピレン系重合体組成物において弾性率の温度依存性を測定したとき、プロピレン系重合体 <A> のガラス転移温度に起因する減衰率のピークと、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物 <B> のガラス転移温度に起因する減衰率のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。

【0008】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るプロピレン系重合体組成物およびその成形体について具体的に説明する。

まず本発明に係るプロピレン系重合体について説明する。

#### プロピレン系重合体 <A>

本発明では、下記のような特性を有する特定のプロピレン系重合体 <A> が用いられる。このプロピレン系重合体 <A> は、下記の特性を有していれば、ホモポリプロピレンであっても、あるいは、プロピレン系ブロック共重合体、プロピレン系ランダム共重合体であってもよいが、好ましくはホモポリプロピレン、プロピレン系ブロック共重合体である。

【0009】

プロピレン系ブロック共重合体は、高結晶性のポリプロピレン成分（結晶成分）と、常温（23℃） $n$ -デカン可溶成分であるエチレン・プロピレン共重合ゴム成分（ゴム成分）とから形成されていることが好ましい。

このプロピレン系重合体 <A> のメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重下）は、0.1～400g/10分、好ましくは0.1～200g/10分である。

## 【0010】

このようなMFR値のプロピレン系重合体〈A〉からは、流動性に優れ、大型品も成形することができるようなプロピレン系重合体組成物が得られる。なおMFR値が400g/10分を超えるプロピレン系重合体から形成される組成物は耐衝撃性（IZ衝撃強度）に劣ることがある。

また本発明で用いられるプロピレン系重合体〈A〉は、常温（23℃）n-デカン可溶成分（ゴム部）を0.01～30重量%、好ましくは0.1～30重量%、さらに好ましくは0.1～20重量%の量で含有している。常温n-デカン可溶成分の含有量が0.01重量%未満であると耐衝撃性改良効果が充分発揮できなくなり、一方、30重量%を越えるものであると剛性が充分ではなくなる虞れがあるためである。

## 【0011】

この常温n-デカン可溶成分の極限粘度 $[\eta]$ （135℃、デカリン中で測定）は、0.2～10dl/g、好ましくは0.2～8dl/gである。

またこの常温n-デカン可溶成分は、エチレンから導かれる単位を30～50モル%、好ましくは30～45モル%の量で含有していることが望ましい。

この常温n-デカン可溶成分は、プロピレン系重合体〈A〉中のゴム成分であり、アタクティックポリプロピレンまたはエチレン・プロピレン重合体であることが好ましい。

## 【0012】

プロピレン系重合体〈A〉の常温n-デカン可溶成分は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレンおよびプロピレン以外の重合性化合物から導かれる単位を含有していてもよい。

このような他の重合性化合物としては、具体的にたとえば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの $\alpha$ -オレフィン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル、無水マレイン酸などの不飽和有機酸またはその誘導体などが挙げられる。

【0013】

なおプロピレン重合体の常温n-デカン可溶成分含量は、試料（プロピレン重合体）5gを、沸騰n-デカン200cc中に5時間浸漬して溶解した後、室温まで冷却して、析出した固相をG4ガラスフィルターで濾過した後、乾燥して測定した固相重量から逆算して求めることができる。

このプロピレン系重合体〈A〉は、常温n-デカン不溶成分を、99.99～70重量%、好ましくは99.9～70重量%、さらに好ましくは99.9～80重量%の量で含有している。

【0014】

この常温n-デカン不溶成分は、プロピレン重合体の高結晶性ポリプロピレン成分（アイソタクティックポリプロピレン）であり、具体的に、常温n-デカン不溶成分の $^{13}\text{C}$ -NMR法により求められるペンタッドアイソタクティシティ $I_5$ は、0.95以上、好ましくは0.97以上である。

ペンタッドアイソタクティシティ $I_5$ は、エイ・ザムベル（A.Zambelli）らにより、Macromolecules 6, 925(1973)に提案された方法すなわち $^{13}\text{C}$ -NMR法（核磁気共鳴法）によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック分率であり、プロピレン単位が5個連続してアイソタクティック結合したプロピレンモノマー単位の分率である。

【0015】

上述のNMRの測定におけるピークの帰属は、Macromolecules 8, 687(1975)の記載に基づいて行われる。また $^{13}\text{C}$ -NMRは、フーリエ変換NMR [500 MHz（水素核測定時）]装置を用いて、周波数125MHzで、20000回の積算測定することにより、シグナル検出限界を0.001まで向上させて測定することができる。

【0016】

常温n-デカン不溶成分の $I_5$ がこのような値であるプロピレン重合体からは、剛性に優れた組成物を得ることができる。

また本発明で用いられるプロピレン重合体〈A〉は、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-

トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどの単独重合体または共重合体を、たとえば前重合により形成される前重合体として含有していると、結晶化速度が大きい。

【0017】

上記のような本発明で用いられるプロピレン系重合体〈A〉は、種々の方法により製造することができるが、たとえば立体規則性触媒を用いて製造することができる。

具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに必要に応じて電子供与体とから形成される触媒を用いて製造することができる。

【0018】

本発明では、固体状チタン触媒成分としては、具体的に、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物が、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体（好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル）およびチタンを必須成分とし、これらの必須成分が比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分が挙げられる。これらのうち、特に後者の固体状チタン触媒成分が好ましい。

【0019】

また有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。なお有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。

【0020】

電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができ、好ましくは上記のような原子を有するエステル化合物およびエーテル化合物などが挙げられる。

このような触媒は、さらに共粉碎等の手法により活性化されてもよく、また上記のようなオレフィンが前重合されていてもよい。

【0021】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉

次に本発明に係るプロピレン系重合体組成物において用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉について説明する。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉は、下記のような特性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉：1～50重量%、好ましくは3～40重量%と、下記のような特性を有するエチレン系共重合体〈B2〉：50～99重量%、好ましくは60～97重量%とからなる。（なお、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉とエチレン系共重合体〈B2〉との合計は100重量%である。）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、エチレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。

【0022】

この炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく使用される。

【0023】

(i)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉中の各構成単位の含量

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、エチレンから誘導される構成単位(a)の含量が50～70モル%、好ましくは、50～68モル%、炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位(b)の含量が30～50モル%、好ましくは32～50モル%である。エチレン構成単位の含量が50モル%未満であると、低温耐衝撃性が充分でなくなる虞れがあり、一方、70モル%を超えるものであるとプロピレン系重合体に対する分散性が低下す

る虞れがあるためである。

【0024】

(ii)密度

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、密度が0.863g/cm<sup>3</sup>以下であり、好ましくは0.855~0.860g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。密度が0.863g/cm<sup>3</sup>を超えるものであると剛性と耐衝撃性のバランスが悪化する虞れがあるためである。

【0025】

(iii)極限粘度

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.1~10.0dl/g、好ましくは1~8dl/g、より好ましくは2~7dl/gの範囲にある。極限粘度 $[\eta]$ が0.1dl/g未満であるとブロッキングなどの問題が発生する虞れがあり、一方、極限粘度 $[\eta]$ が10.0dl/gを超えるとエチレン系共重合体〈B2〉との分散性が悪化する虞れが高いためである。

【0026】

(iv)ガラス転移温度と結晶化度

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、示差走査型熱量計(DSC)で測定したガラス転移温度が-60℃以下、好ましくは-65℃以下であり、結晶化度が1%以下、好ましくは0.5%以下である。これらの値が前記規定を外れるものであると、耐衝撃性、柔軟性等、特に低温における特性の改質効果が低下する虞れがあるためである。

【0027】

(v) $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比( $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ )が0.5以下、好ましくは、0.2以下、より好ましくは0.01未満である。

ここで<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ および $T_{\alpha\beta}$ は、炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位中のCH<sub>2</sub>のピーク強度であり、下記に

示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類のCH<sub>2</sub>を意味している。

【0028】

【化1】



【0029】

このようなTαβ/Tαα強度比は、下記のようにして求めることができる。

エチレン・α-オレフィン共重合体〈B1〉の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度5重量%になるように調整されたヘキサクロブタジエン/d<sub>6</sub>-ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を用いて、67.8MHz、25℃、d<sub>6</sub>-ベンゼン(128ppm)基準で行う。測定された<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを、リンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry43, p1245(1971))、J.C.Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))に従って解析してTαβ/Tαα強度比を求める。

【0030】

Tαβ/Tαα強度比が0.5を超えるものであると、剛性と耐衝撃性のバランスが悪化する虞れがあり、好ましくないためである。

(vi) B値

本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン共重合体〈B1〉は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルおよび下記一般式(1)から求められるB値が、0.9~1.5、好ましくは1.0~1.2である。

$$B\text{値} = [P_{OE}] / (2 \cdot [P_E] [P_O]) \quad \dots (1)$$

(式中、[P<sub>E</sub>]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P<sub>O</sub>]は共重合体中のα-オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P<sub>OE</sub>]は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・α-オレフィン連鎖数の割合である。)

このB値は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉中のエチレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

【0031】

上記B値が大きいほど、エチレンまたは $\alpha$ -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの分布が一様であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なおB値が1.0よりも小さくなるほどエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、0.9を下回ると取扱性が悪化するなどの悪い点がある。

【0032】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉の製造方法

このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉は、メタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物[I]と、有機アルミニウムオキシ化合物[II-a]および／またはメタロセン化合物[I]と反応してイオン対を形成する化合物[II-b]とから形成されていてもよく、さらに[I]、[II-a]および／または[II-b]とともに有機アルミニウム化合物[VII]とから形成されていてもよい。

【0033】

以下にこれらの各成分について説明する。

メタロセン化合物[I]

本発明で用いられるメタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物(a)は、周期律表第IVa族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的には下記一般式(2)で表される。



〔一般式(2)中、Mは周期律表第IVa族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属Mの原子価、Lは配位子である。〕



一般式(2)において、Mで示される遷移金属の具体的なものとしては、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムなどがあげられる。

【0034】

一般式(2)において、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。

このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lとしては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、*n*-または*i*-プロピルシクロペンタジエニル基、*n*-、*i*-、*sec*-、*t*-、ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルペンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などがあげられる。

【0035】

上記シクロペンタジエニル骨格を有する基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。一般式(2)で表される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合していてもよい。

【0036】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）Lとしては、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-\text{SO}_3\text{R}^a$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 $\text{R}^a$ はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

【0038】

【0039】

$$R^2_k R^3_l R^4_m R^5_n M \quad \dots (3)$$

〔一般式(3)中、Mは一般式(2)の遷移金属であり、 $R^2$ はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基(配位子)である。kは1以上の整数、 $k+1+m+n=4$ である。〕

[illegible]

ル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチル-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジプロミド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムブトキシクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムベンジルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムフェニルクロリド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムハイドライドクロリドなどが挙げられる。なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物[I]を用いることができる。

## 【0040】

さらにメタロセン化合物[I]として、前記一般式(3)中の、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも2個、たとえば $R^2$ および $R^3$ がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立に一般式(2)中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

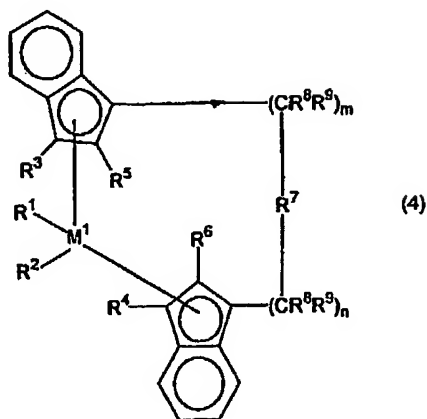
## 【0041】

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物[I]としては、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、お

よび下記一般式(4)で表される特開平4-268307号記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0042】

【化2】



【0043】

上記一般式(4)中、 $M^1$ は周期律表の第IVa族の金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどが挙げられる。また上記一般式(4)において、 $R^1$ および $R^2$ は互いに同じでも異なってもよく、具体的には、水素原子；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；炭素数1～10、好ましくは1～3のアルコキシ基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリールオキシ基；炭素数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基；炭素数7～40、好ましくは7～10のアリーラルキル基；炭素数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリーラル基；炭素数8～40、好ましくは8～12のアリーラルアルケニル基；またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

【0044】

さらに上記一般式(4)において、 $R^3$ および $R^4$ は水素原子；ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子；ハロゲン化されていてもよい炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基； $-N(R^{10})_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSi(R^{10})_3$ 、 $-Si(R^{10})_3$ または $-P(R^{10})_2$ 基である。上記 $R^{10}$ はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；

炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに同じでも異なってもよく、特に水素原子であることが好ましい。

## 【0045】

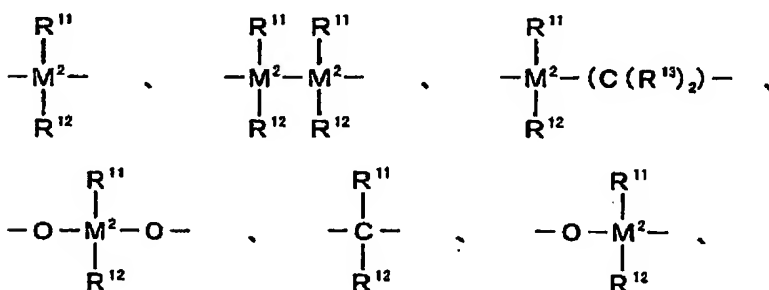
上記一般式(4)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、水素原子を除いて、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で例示した基と同様のものが挙げられる。R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>としては、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基およびイソブチル基またはトリフルオロメチル基などであり、特にメチル基が好ましい。

## 【0046】

一般式(4)において、R<sup>7</sup>は

## 【0047】

## 【化3】



## 【0048】

=BR<sup>11</sup>、=AlR<sup>11</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>11</sup>、=CO、=PR<sup>11</sup>または=P(O)R<sup>11</sup>である。上記R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、水素原子；ハロゲン原子；炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基；炭素数1～10のフルオロアルキル基、好ましくはCF<sub>3</sub>基；炭素数6～10、好ましくは6～8のアリール基；炭素数6～10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基；炭素数1～10、好ましくは1～4のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基；炭素数2～10、好ましくは2～4のアルケニル基；炭素数7～40、好ましくは7～1

0のアリールアルキル基；炭素数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基；または炭素数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基である。「R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>」または「R<sup>11</sup>とR<sup>13</sup>」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒に環を形成してもよい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は互いに同じでも異なってもよい。

## 【0049】

上記M<sup>2</sup>はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。上記R<sup>7</sup>は、=CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、=SiR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、=GeR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-O-、-S-、=SO、=PR<sup>11</sup>または=P(O)R<sup>11</sup>であることが好ましい。

一般式(4)において、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>としては上記R<sup>11</sup>と同じものがあげられる。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は互いに同じであっても異なってもよい。一般式(9)において、mおよびnはそれぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。mおよびnは互いに同じであっても異なってもよい。

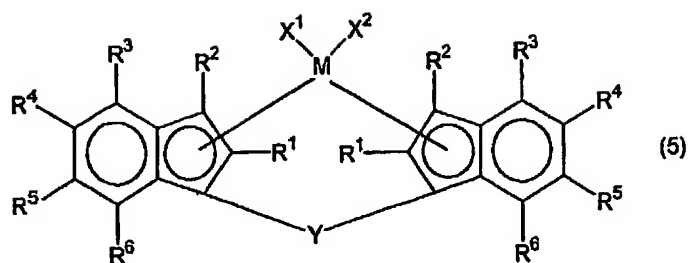
## 【0050】

一般式(4)で表されるメタロセン化合物(a)としては、rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライドなどが挙げられる。

このような一般式(4)で表されるメタロセン化合物[I]は、公知の方法にて製造することができる(たとえば、特開平4-268307号公報参照)。また、一般式(4)で表されるメタロセン化合物[I]として、下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

## 【0051】

【化4】



【0052】

一般式(5)において、Mは周期律表第IVa族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。一般式(5)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換した炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、などのケイ素含有基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキ

シ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基などが挙げられる。

## 【0053】

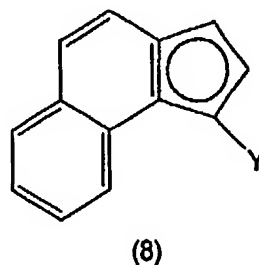
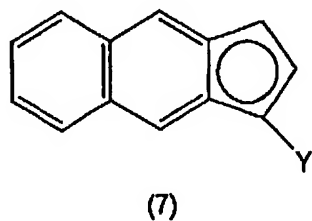
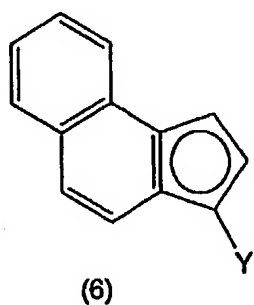
これらのうち、炭化水素基が好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素数1～3のアルキル基が好ましい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。これらは、前記 $R^1$ および $R^2$ と同様のものが挙げられる。これらのうち、水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。

## 【0054】

また $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を形成していてもよく、芳香族環を含む配位子としては、下記一般式(6)～(8)で表されるものが挙げられる。

## 【0055】

## 【化5】



## 【0056】



このような一般式 (5) で表されるメタロセン化合物 [I] は、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  のうち (芳香族環を形成する基以外の基は) 炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお  $R^6$  が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

一般式 (5) において、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。

ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基の具体的なものとしては、前記  $R^1$  および  $R^2$  と同様のものが例示できる。

## 【 0 0 5 8 】

またイオウ含有基としては、前記  $R^1$ 、 $R^2$  と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

一般式 (5) において、Y は、炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 0 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$  または  $-AlR^7-$  (ただし、 $R^7$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロゲン化炭化水素基) を示す。

[ $R^7$  は、前記  $R^1$ 、 $R^2$  と同様のハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、

炭素数 1 ～ 2 0 のハロゲン化炭化水素基である。]

このような Y としては、具体的に、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの 2 価のケイ素含有基；上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した 2 価のゲルマニウム含有基；上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基置換基などが挙げられる。

#### 【 0 0 6 0 】

これらのうち、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基が好ましく、特にアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基が好ましい。

このような一般式 (5) で表される化合物では、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  のうち、 $R^3$  を含む 2 個の基が炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基であることが好ましく、特に、 $R^3$  と  $R^5$ 、または  $R^3$  と  $R^6$  がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2 級または 3 級アルキル基であることが好ましく、このようなアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、前記  $R^1$ 、 $R^2$  で例示した置換基が挙げられる。さらに  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  の中で、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピ

ル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの鎖状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、トリルメチル基などのアリールアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。また、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

## 【0061】

このようなメタロセン化合物[I]として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

## 【0062】

上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換したメタロセン化合物[I]を用いることもできる。上記メタロセン化合物[I]は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

また、一般式(5)で表されるメタロセン化合物[I]として、 $R^3$ がフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基(ペリナフテニル基)、アセアントリレニル基などの炭素数6~16のアリール基であるメタロセン化合物[I]も好ましく使用することができる。これらのアリール基は、前記 $R^1$ と同様のハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。このうち、特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。

## 【0063】

このようなメタロセン化合物として、具体的には、rac-ジメチルシリレン-ビ

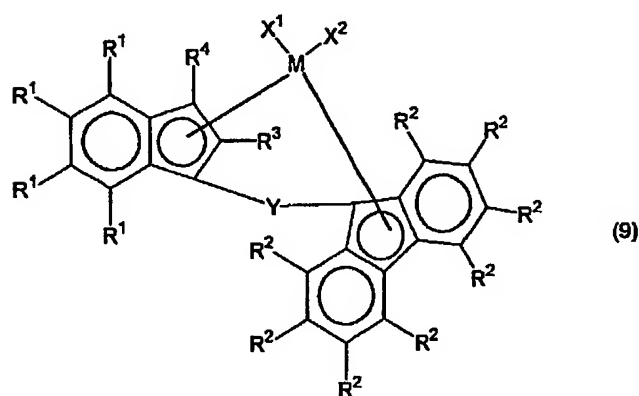
ス (4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-( $\beta$ -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0064】

また上記化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。また、下記一般式 (9) で表される遷移金属化合物を用いることもできる。

【0065】

【化6】



【0066】

式中、Mは周期律表第IVa族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R<sup>1</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数が11～20のアリール基、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR<sup>1</sup>で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数ま

たは複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 $R^1$ により形成される環は $R^1$ が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

## 【0067】

$R^1$ で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したシクロペンタジエニル基、縮合したジヒドロシクロペンタジエニル基、縮合したインデニル基、縮合したテトラヒドロインデニル、縮合したフルオレニル基、縮合したテトラヒドロフルオレニル基、縮合したオクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。なお、これらの基は、鎖状アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されていてもよい。

## 【0068】

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成している $R^1$ 以外の $R^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

炭素原子数が11～20のアリール基としては、ピフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素原子数が1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

## 【0069】

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジ

エチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの基が挙げられる。

【0070】

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。 $R^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0071】

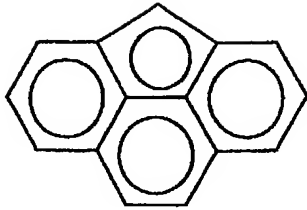
また、 $R^2$ で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 $R^2$ により形成される環は $R^2$ が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している $R^2$ 以外の $R^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0072】

なお、 $R^2$ で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。

【0073】

【化7】



【0074】

炭素原子数が1～10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数が6～20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が7～40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数8～40のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が7～40のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数が2～10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられ、

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフ

オネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ、

窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリアルアミノ基またはアルキルアリアルアミノ基などが挙げられ、

リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

#### 【0075】

これらのうち $R^2$ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基であることが好ましい。

このような置換基として $R^2$ を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数が1～5のアルキル基が挙げられる。

#### 【0076】

また、上述した $R^1$ と $R^2$ は、互いに同一でも異なってもよい。 $R^3$ および $R^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリアル基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリアルアルキル基、炭素原子数8～40のアリアルアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリアル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

#### 【0077】



これらのうち、 $R^3$ および $R^4$ は、少なくとも一方が炭素原子数が1～3のアルキル基であることが好ましい。

$X^1$ および $X^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または $X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残基であり、具体的には、ハロゲン原子、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基としては、前記と同様の原子または基を例示することができる。

#### 【0078】

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどのアリール基などが挙げられ、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

#### 【0079】

$X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残基としては、 $\eta^4$ -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、 $\eta^4$ -1,3-ブタジエン、 $\eta^4$ -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、 $\eta^4$ -1-フェニル-1,3-ペンタジエン、 $\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 $\eta^4$ -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、 $\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。

#### 【0080】

$X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基

が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数が1～10の炭化水素基で置換されていてもよい。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$

【ただし、 $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基】を示し、

具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレン、アリアルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリアルジシリレン、アリアルジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などが挙げられる。

【0081】

これらの2価の基のうちでも、一般式(9)で表される-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、 $R^5$ は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基である。

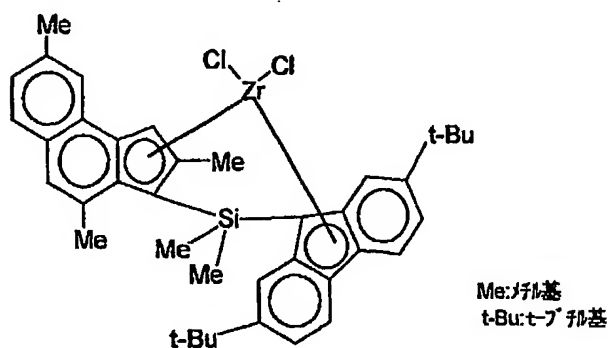
これらのうちYは、炭素原子数が1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0082】

また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。なお、上記したジルコニウム化合物のうち、たとえばジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0083】

【化8】

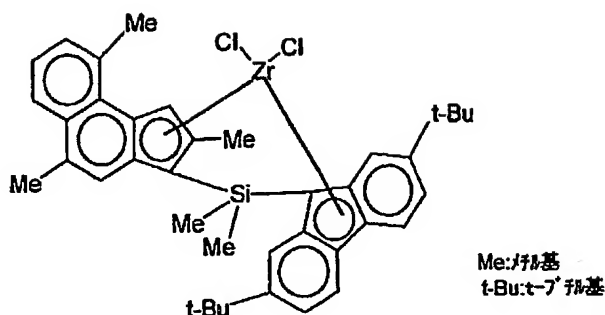


【0084】

また、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0085】

【化 9】



【 0 0 8 6】

これらの触媒は、本出願人に係る出願である特願平 8 - 1 8 7 5 6 3 号公報により合成できる。また本発明では、メタロセン化合物[I]として、下記一般式(10)で表される化合物を用いることもできる。

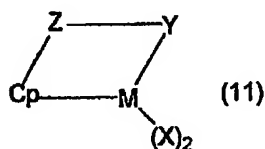


〔一般式(10)中、Mは周期率表第IV族またはランタニド系列の金属である。  
L<sup>a</sup>は非局在化π結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。Xはそれぞれ独立に水素、ハロゲンまたは20以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。〕

一般式(10)で表される化合物の中では、下記一般式(11)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 8 7】

【化 1 0】



【 0 0 8 8】

一般式(11)中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、Xは一般式(10)と同様である。CpはMにπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換

シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IV b族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたは錫）、Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

## 【0089】

このような一般式(11)で表される化合物としては、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなどが挙げられる。

また上記メタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を挙げることもできる。一般式(10)または(11)で表されるメタロセン化合物[I]としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。なお前記一般式(4)または(5)で表されるメタロセン化合物[I]では、中心の金属原子がチタンであることが好ましい。

## 【0090】

本発明では、メタロセン化合物[I]は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。またメタロセン化合物[I]は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。さらにメタロセン化合物[I]は、担体と接触させて用いることもできる。

用いられる担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20~200  $\mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等またはこれらの混合物、例えば $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$ 等を例示することができる。これらの中で $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

## 【0091】

なお、上記無機酸化物には少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgC}$

$\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差つかえない。

このような担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。該担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

#### 【0092】

さらに、本発明に用いることのできる担体としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

#### 有機アルミニウムオキシ化合物 [II-a]

次にメタロセン系触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [II-a] について説明する。

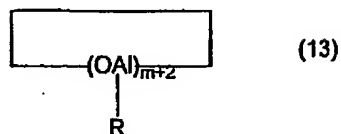
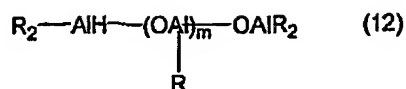
#### 【0093】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [II-a] は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物 [II-a] であってもよい。

このような公知のアルミノオキサンは、具体的には下記一般式 (12) または (13) で表される。

#### 【0094】

【化 11】



【0095】

〔一般式(12)および(13)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。〕

一般式(12)または(13)において、アルミノオキサンは一般式(OAl(R<sup>1</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および一般式(OAl(R<sup>2</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位〔ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相異なる基を表す〕からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0096】

なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物[II-a]は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

なお、上記のようなアルミノオキサンの製造方法としては、前記有機アルミニウムオキシ化合物[II-a]において説明したものと同様のものを挙げることができ、使用される化合物、条件等についても同様のものである。

#### イオン化イオン性化合物[II-b]

イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化合物、イオン性化合物と称される場合もある)[II-b]としても、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができ、前述した化合物[II-b]において説明したものとほぼ同様である。

【0097】

ルイス酸としては、Mg含有ルイス酸、Al含有ルイス酸、B含有ルイス酸な

どが挙げられ、このうちB含有ルイス酸が好ましい。B含有ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子を示す。) で表される化合物であり、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

## 【0098】

イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩であり、アニオンは前記メタロセン化合物[I]と反応することによりメタロセン化合物[I]をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。このようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウムアニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくは、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

## 【0099】

このようなイオン性化合物として具体的には、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などのトリアルキル置換アンモニウム塩、トリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩、ジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。



## 【0100】

また、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができる。

前記ボラン化合物としては、デカボラン（14）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

## 【0101】

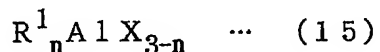
前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物〔II-b〕は、単独であるいは2種以上組合せて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物〔II-a〕およびイオン化イオン性化合物〔II-b〕は、前記担体化合物に担持させて用いることもできる。またメタロセン系触媒を調製するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物〔II-a〕またはイオン化イオン性化合物〔II-b〕とともに、必要に応じて有機アルミニウム化合物〔III〕を用いてもよい。

有機アルミニウム化合物〔III〕

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物〔III〕としては、例えば下記一般式（15）で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

## 【0102】



（式（15）中、 $R^1$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。）上記一般式（15）において、 $R^1$ は炭素数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロ

ビル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

## 【0103】

このような有機アルミニウム化合物(III)としては、具体的に、以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

また有機アルミニウム化合物(III)として、下記一般式(16)で表される化合物を用いることもできる。

## 【0104】



(式(16)中、 $R^1$ は上記と同様であり、 $Y$ は $-OR^2$ 基、 $-OSiR^3_3$ 基、 $-OAlR^4_2$ 基、 $-NR^5_2$ 基、 $-SiR^6_3$ 基または $-N(R^7)AlR^8_2$ 基であり、 $n$ は1~2であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^8$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^5$ は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^6$ および $R^7$ はメチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

- (1)  $R^1_n Al(OR^2)_{3-n}$  で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、
- (2)  $R^1_n Al(OSiR^3)_3$  で表される化合物、例えば  $Et_2 Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiEt_3)$  など；
- (3)  $R^1_n Al(OAlR^4)_2$  で表される化合物、例えば  $Et_2 AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$  など；
- (4)  $R^1_n Al(NR^5)_2$  で表される化合物、例えば  $Me_2 AlNEt_2$ 、 $Et_2 AlNHMe$ 、 $Me_2 AlNHEt$ 、 $Et_2 AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(SiMe_3)_2$  など；
- (5)  $R^1_n Al(SiR^6)_3$  で表される化合物、例えば  $(iso-Bu)_2 AlSiMe_3$  など；
- (6)  $R^1_n Al(N(R^7)AlR^8)_2$  で表される化合物、例えば  $Et_2 AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$  など。

【0105】

上記一般式(15)および(16)で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^1_3 Al$ 、 $R^1_n Al(OR^2)_{3-n}$ 、 $R^1_n Al(OAlR^4)_2$  で表わされる化合物が好ましく、特にRがイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が好ましい。

#### エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体<B1>の共重合

本発明では、上記のようなメタロセン化合物(I)と、有機アルミニウムオキシ化合物(II-a)および/またはイオン化イオン性化合物(II-b)と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(III)とから形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとを、通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いてもよい。

【0106】

この共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。共重合をバッチ法で実施するに際しては、前記触媒成分は以下のような濃度で用いられる。

メタロセン化合物(I)と有機アルミニウムオキシ化合物(II-a)またはイオン化イオン性化合物(II-b)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(I)の濃度は、通常0.00005~0.1ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.0001~0.05ミリモル/リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物(II-a)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(A1/遷移金属)で、1~10000、好ましくは10~5000の量で供給される。

## 【0107】

イオン化イオン性化合物(II-b)の場合は、重合系内のメタロセン化合物(I)に対するイオン化イオン性化合物(II-b)のモル比(イオン化イオン性化合物(II-b)/メタロセン化合物(I))で、0.5~20、好ましくは1~10の量で供給される。

また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約0~5ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは約0~2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

## 【0108】

共重合反応は、通常、反応温度が-20~+150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃で、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm<sup>2</sup>、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン、上記特定組成のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体<B1>が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

## 【0109】

上記のようにしてエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させると、通常エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体<B1>を含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体<B1>が得られる。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体<B2>

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉は、エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン系化合物または環状ポリエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つ化合物との共重合体である。

## 【0110】

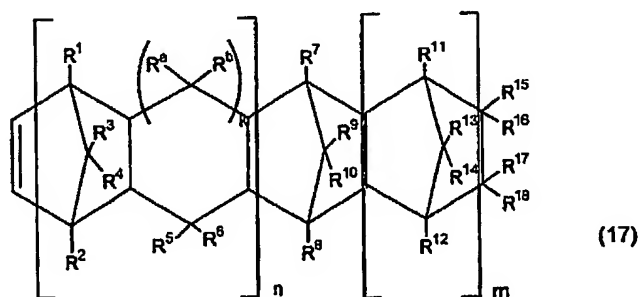
$\alpha$ -オレフィンとしては、具体的に、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのうち、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく使用される。

## 【0111】

環状オレフィンとしては、下記一般式(17)または(18)で表される環状オレフィンが挙げられる。

## 【0112】

## 【化12】



## 【0113】

式中、 $n$ は0または1であり、 $m$ は0または正の整数であり、 $k$ は0または1である。なお $k$ が1の場合には、 $k$ を用いて表される環は6員環となり、 $k$ が0の場合にはこの環は5員環となる。

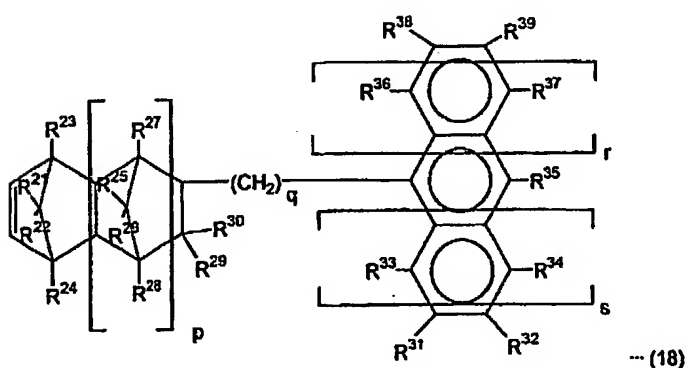
$R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

## 【0114】

さらに上記一般式(17)において、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とが、 $R^{17}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{17}$ とが、 $R^{16}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{18}$ とが、あるいは $R^{16}$ と $R^{17}$ とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

## 【0115】

## 【化13】



## 【0116】

式中、 $p$ および $q$ はそれぞれ独立に、0または正の整数であり、 $r$ および $s$ はそれぞれ独立に、0、1または2である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

ここでハロゲン原子は、上記一般式(17)中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、炭素原子数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

## 【0117】

シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基

、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 $R^{29}$ および $R^{30}$ が結合している炭素原子と、 $R^{33}$ が結合している炭素原子または $R^{31}$ が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^{29}$ と $R^{33}$ とが、または、 $R^{30}$ と $R^{31}$ とが互いに共同して、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )またはプロピレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

#### 【0118】

さらに、 $r = s = 0$ のとき、 $R^{35}$ と $R^{32}$ または $R^{35}$ と $R^{39}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。上記のような一般式(17)または(18)で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体(ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

#### 【0119】

また、環状ポリエンとしては、具体的には、例えば、5-エチリデン-2-ノボルネン、5-ビニル-2-ノボルネン、5-イソプロペニル-2-ノボルネン、ジシクロペンタジエン、および非共役トリエンまたはテトラエンなどが挙げられる。これらの中では、5-エチリデン-2-ノボルネン、ジシクロペンタジエンが好ましく用いられる。これらの環状ポリエン系化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0120】

なお、エチレンと組み合わせて用いられる、上記したような炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、および環状ポリエン化合物のうち、 $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましい。

## (i)エチレン系共重合体〈B2〉中の各構成単位の含量

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉は、エチレンから誘導される構成単位の含量が80～93モル%であり、特に好ましくは80～90モル%であり、一方、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、および環状ポリエン化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が7～20モル%、特に7～10モル%であることが好ましい。エチレン構成単位の含量が80モル%未満であると、剛性が充分ではなくなる虞れがあり、一方、93モル%を超えるものであると低温耐衝撃性が悪化する虞れがあるためである。

## 【0121】

## (ii)密度

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉の密度は、0.870～0.895g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.875～0.89g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。密度が0.870g/cm<sup>3</sup>未満であると剛性が充分ではなくなる虞れがあり、一方、0.895g/cm<sup>3</sup>を超えるものであると低温耐衝撃性が悪化する虞れがあるためである。

## 【0122】

## (iii)メルトフローレート(MFR)

本発明で用いられるエチレン系共重合体〈B2〉の190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートは、0.3～50g/10分、好ましくは0.5～20g/10分の範囲にある。MFRが0.3/10分未満であると、剛性と耐衝撃性のバランスが悪くなる虞れがあり、一方、50g/10分を超えるものであるとブロッキングなどの問題が生じる虞れがあるためである。

## 【0123】

## (iv)最大ピーク位置温度と密度

示差走査型熱量計(DSC)で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温



度 ( $T_m$ ) と密度 ( $d$ ) とが、 $T_m < 400 \times d - 250$ 、好ましくは、 $T_m < 450 \times d - 297$ 、より好ましくは、 $T_m < 500 \times d - 344$ 、さらに好ましくは、 $T_m < 550 \times d - 391$ で示される関係を満足している。

【0124】

この関係を満たしている場合、高剛性、高耐衝撃性という性能を発揮できるものとなる。

また本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B2〉は、上記(i)～(iv)に加えて、室温における溶融張力(MT)と、190℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)とが、 $MT \leq 2.2 \times MFR - 0.84$ である関係を満足していることが望ましい。

【0125】

さらに、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B2〉は、室温におけるn-デカン可溶成分量分率(W(重量%))と密度とが、

(a)  $MFR \leq 10 \text{ g/10分}$ のとき、

$W < 80 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ 、好ましくは、

$W < 60 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$ 、より好ましくは、

$W < 40 \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

で示される関係を満たし、

(b)  $MFR > 10 \text{ g/10分}$ のとき、

$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$

で示される関係を満たしていることがより好ましい。

エチレン系共重合体〈B2〉の製造方法

このようなエチレン系共重合体〈B2〉は、前述のメタロセン系触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィンまたは環状ポリエン化合物とから選ばれる少なくとも1つの化合物とを共重合させることによって製造することができる。

【0126】

用いられ得るメタロセン系触媒としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ

ムジクロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、  
 ビス（*n*-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-ブ  
 チルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-ヘキシルシクロ  
 ペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-*n*-プロピルシクロペ  
 ンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-*n*-ブチルシクロペンタ  
 ジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチル-*n*-ブチルシクロペンタジ  
 エニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジ  
 ルコニウムジブromid、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメト  
 キシクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシク  
 ロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムブトキシクロリド  
 、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシド、ビス（*n*-ブ  
 チルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、ビス（*n*-ブチルシク  
 ロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニ  
 ル）ジルコニウムベンジルクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジ  
 ルコニウムジベンジル、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムフ  
 ェニルクロリド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムハイドラ  
 イドクロリドなどを例示することができる。なお、上記例示において、シクロペ  
 ンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含む。また本発明では、上  
 記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属また  
 はハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を用いることができる。

#### エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物〈B〉の調製

前記したようにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉は、上記の  
 ような特性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉を1～50重量  
 %、好ましくは3～40重量%、より好ましくは3～30重量%、特に好ましく  
 は3～29重量%と、上記のような特性を有するエチレン系共重合体〈B2〉を  
 50～99重量%、好ましくは60～97重量%、より好ましくは70～97重  
 量%、特に好ましくは71～97重量%と配合することにより調製される（なお  
 、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉とエチレン系共重合体〈B2〉と  
 の合計は100重量%である。）。

## 【0127】

ここで、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉の配合割合が1重量%未満であり、実質的にエチレン系共重合体〈B2〉のみとなると、最終的に得られるプロピレン系重合体組成物における耐衝撃性といった特性の改質効果が十分なものとならず、一方、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉の配合割合が50重量%を超えるものとなり、エチレン系共重合体〈B2〉の配合量が極度に少なくなってくると、最終的に得られるプロピレン系重合体組成物における、耐衝撃性と剛性と特性が低下すると共に、これらのバランスが悪くなり、また耐熱性、表面硬度といった特性も十分なものとならない虞れがあるためである。

## 【0128】

さらに、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉の密度 $d_1$ とエチレン系重合体〈B2〉の密度 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )は、1.05以下であり好ましくは1.04以下であることが好ましい。

エチレン系重合体組成物〈B〉の( $d_2/d_1$ )が上記の範囲内にあると、透明性及び破断伸びに優れ、さらにはプロピレン系重合体と組み合わせた場合における改質剤としての性能に優れる。

## 【0129】

このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物〈B〉を用いて、ポリプロピレン樹脂を改質するには、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物〈B〉から、押出成形または射出成形などにより、ペレットを成形し、このペレットを改質しようとする樹脂に溶融ブレンドすればよい。

無機充填剤〈C〉

次に本発明に係わる無機充填剤〈C〉について説明する。

## 【0130】

無機充填材として、具体的には、

微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含

水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤、

マイカなどのフレーク状充填剤、

塩基性硫酸マグネシウムウイスカー、チタン酸カルシウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)

、ソノトライト、チタン酸カリ、エレストダイトなどの繊維状充填剤、

ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いることができる。

#### 【0131】

本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられ、特に平均粒径0.01~10 $\mu$ mの微粉末タルクが好ましく用いられる。

なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。

また本発明で用いられる無機充填材特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れた自動車内外装材及びガソリントタンクを得ることができる。

#### 【0132】

上記のような無機充填材は、2種以上併用してもよい。

また本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を用いることもできる。

#### プロピレン系共重合体組成物

上記のようにして得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉と無機充填剤(C)の組合せは、プロピレンにおける剛性と引張破断点伸びとのバランスを保ちつつこれを向上させる改質剤として有用であり、本発明においては、前記したようなプロピレン系重合体〈A〉に配合することで、所望の特性を有するプロピレン系重合体組成物を得るものである。

【0133】

このような樹脂の改質方法では、押し出し機などの連続的に混練・排出する装置を使用することが好ましい。混練は排出しようとする樹脂の融点または軟化点以上、かつ400℃以下で行うことが望ましい。

このような本発明に係るプロピレン系重合体組成物において、プロピレン系重合体〈A〉とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉および充填剤〈C〉との配合割合は、プロピレン系重合体〈A〉20～93重量%、好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは40～80重量%に対し、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉を6～79重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%、また充填剤〈C〉1～25重量%、好ましくは5～20重量%の量が適当である（なお、プロピレン系重合体〈A〉とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉および充填剤〈C〉の総量は100重量%である。）。

【0134】

改質剤としてのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉の配合割合が、上記範囲よりも低いものであると、特に、低温での耐衝撃性や引張伸び強度といった改質効果が十分なものとならず、一方、配合割合が上記範囲よりも高いものであると、剛性等のプロピレン系重合体〈A〉が本来有する優れた特性を損なう虞があるためである。また、無機充填剤（C）の配合割合が、上記範囲よりも低いものであると、剛性、耐熱性といった改質効果が十分なものとならず、一方、配合割合が上記範囲よりも高いものであると、成形性、外観といった特性を損なう虞があるためである。

【0135】

さらに、このようにして得られる本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、弾性率の温度依存性を3℃毎に測定しプロットしたとき、プロピレン系重合体〈A〉のガラス転移温度に起因する減衰率( $\tan \delta$ )のピークと、前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物〈B〉のガラス転移温度に起因する減衰率( $\tan \delta$ )のピークとが存在し、かつ両ピークが分離していることが好ましい。なお、明確に2つのピークが現れる場合、すなわち、2つのピークの最高点同士の間鞍

部が存在する場合を「分離している」と判断する。このような「分離している」2つのピークを有するプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が共に優れているものとなる。

## 【0136】

なお、このように明確な2つのピークが現れずに、ピークが「融合している」場合、このようなプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性および剛性が低下することがある。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物においては、上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などの添加剤などを含有していてもよい。

## 【0137】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などを用いることができる。

フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス[4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル]ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-

トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス [メチレン-3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1,3,5-トリス [ (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル) フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール) などのフェノール類および4,4'-ブチリデンビス (2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) の炭酸オリゴエステル (たとえば重合度2~10) などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

## 【0138】

硫黄系酸化防止剤としては、たとえばジラウリル-、ジミリスチル-、ジステアリル-などのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート) のエステル (例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート) が挙げられる。

## 【0139】

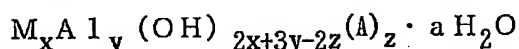
リン系酸化防止剤としては、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (ブトキシエチル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) -1,1,3-トリス (2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト、テトラ ( $C_{12} \sim C_{15}$  混合アルキル) -4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ (トリデシル) -4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) ジホスファイト、トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスファイト、トリス (モノ・ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、

ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト)、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

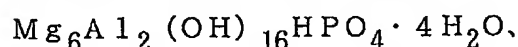
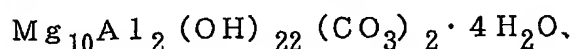
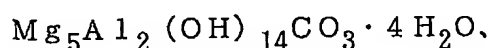
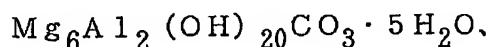
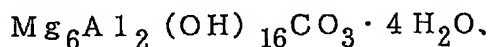
## 【0140】

さらに他の酸化防止剤として、6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどを用いることもできる。

また一般式



(MはMg、CaまたはZnであり、Aは水酸基以外のアニオンであり、x、y、zは正数、aは0または正数である)で示される複化合物、たとえば





$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、  
 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、  
 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、  
 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、  
 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などをたとえば塩酸吸収剤として用いることができる。

## 【0141】

光安定剤としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオピス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、[2,2'-チオピス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル- $\beta$ -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類およびN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアニリド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ[ { (6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ) -1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル { 4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ } }ヘキサメチレン]、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0142】

滑剤としては、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類（たとえばリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩）、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カプロン類アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪族とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

【0143】

上記のような添加剤は、プロピレン系重合体組成物100重量部に対して、0.0001重量部～10重量部の量で用いることができる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、上記のような添加剤類を含有することによって、物性バランス、耐久性、塗装性、印刷性、耐傷付き性および成形加工性などが一層向上された成形体を形成することができる。

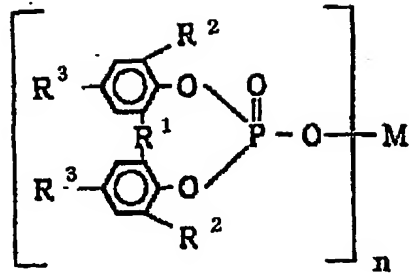
【0144】

また本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、上述のように核剤を含有していてもよい。

核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられるが、中でも下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤が好ましい。

【0145】

【化 1 4】



【0 1 4 6】

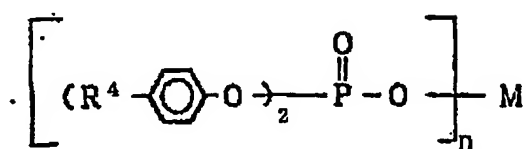
(式中、 $R^1$ は酸素、硫黄また炭素数1～10の炭化水素基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ は同種であっても異種であってもよく、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士または $R^2$ と $R^3$ が結合して環状となっていてよく、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-*t*-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフ

エート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート] およびアルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート] およびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0147】

【化15】



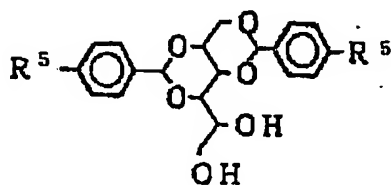
【0148】

(式中、 $R^4$ は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

【0149】

【化16】



【0150】

(式中、 $R^5$ は水素または炭素数1～10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*t*-ブチルベ

ンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちでは、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの組合せが好ましい。

## 【0151】

さらに核剤としては、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属塩を用いることができ、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

またタルクなどの無機化合物を核剤として用いることもできる。

## 【0152】

上記のような核剤は、プロピレン系重合体〈A〉100重量部当り0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部の量で組成物中に含有されていてもよい。

上記のような核剤を含有していると、プロピレン系重合体組成物の結晶化速度が向上され、結晶化時に結晶粒子を微細化することができるとともに、より高速で成形することができる。

## 【0153】

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、押出成形、射出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形方法により、フィルム、シート、パイプ

などの各種成形品に成形することができる。得られた成形品は、歪み回復性などにも優れている。

### 成形体

上記のような本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、例えばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメントなどを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。

#### 【0154】

成形体として具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

以下に数例挙げて成形体を説明する。

本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム（未延伸）、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

#### 【0155】

ポリプロピレン系組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したシンジオタクティックポリプロピレン組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

#### 【0156】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200 $\mu$ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0157】

また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。本発明に係るポリプロピレン系組成物をインフレーション成形するとドロダウンドが生じにくい。

上記のような本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、成形性、耐熱老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリア性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーバック (press through pack) などに好適に用いられる。

【0158】

フィラメントは、たとえば溶融したポリプロピレン系組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行なえばよく、通常5〜10倍程度の倍率で行なうことが望ましい。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

【0159】

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン系組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係るポリプロピレン系組成物からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、バンパー、サイドモールおよびホイールカバーなどの自動車用外装材、家電製品の筐体、容器など幅広く用いることができる。

【0160】

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン系組成物をブロー成形することにより製造することができる。

たとえば押出ブロー成形では、上記ポリプロピレン系組成物を樹脂温度100



℃～300℃の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃～300℃で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

【0161】

また、射出ブロー成形では、上記ポリプロピレン系組成物を樹脂温度100℃～300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120℃～300℃で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。

延伸（ブロー）倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0162】

本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるブロー成形体は、透明性、剛性、耐熱性および耐傷付き性に優れるとともに成形性にも優れている。

プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（モールドスタンピング成形）する際の基材を本発明に係るポリプロピレン系組成物で形成することができる。

【0163】

このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

本発明に係るポリプロピレン系組成物は、透明性、高剛性を示し、たとえばエラストマー成分を含有していても十分に高い剛性を示すので、種々の高剛性用途に用いることができる。たとえば特にトリム材、バンパー、サイドモールおよびホイールカバーなど自動車内外装材、家電製品の筐体、各種容器などの用途に好適に利用することができる。

【0164】

本発明に係るポリプロピレン系組成物からなるプレス成形体は帯電しにくく、

剛性、耐熱性、透明性、耐傷付き性、耐熱老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

【0165】

【発明の効果】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物と、無機充填剤とをポリプロピレン系重合体に配合してなるものであるため、剛性と引張破断点伸びのバランス、特に低温条件下におけるこれらの特性が大きく改善されたものとなる。

【0166】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

なお、各樹脂成分の物性は以下のようにして評価した。

1. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B1〉の物性

〔密度〕

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

〔 $\alpha$ -オレフィン含量、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、B値〕

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルによって決定した。

〔極限粘度 $[\eta]$ 〕

135℃、デカリン中で測定した。

〔 $M_w/M_n$ 〕

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

〔 $MFR_{10}/MFR_2$ 〕

ASTM D-1238に準拠し、190℃における10kg荷重での $MFR_{10}$ と、2.16kg荷重での $MFR_2$ とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの溶融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

〔ガラス転移温度〕

常温から30℃/分で200℃まで昇温した後、5分間保持し、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線から求めた。

〔結晶化度〕

DSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めた。

2.エチレン系重合体〈B2〉、プロピレン系重合体〈A〉の物性

〔密度〕

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

〔 $\alpha$ -オレフィン含量、〕

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルによって決定した。

〔溶融張力(MT)〕

溶融したポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。重合体の造粒ペレットを測定試料とし、東洋精機製作所製、MT測定器を用い、樹脂温度190℃、押出速度15mm/分、巻き取り速度10~20m/分、ノズル径2.09mm $\phi$ 、ノズル長さ8mmの条件で測定した。

〔MFR〕

ASTM D-1238に準拠し、エチレン系は190℃、プロピレン系は230℃における2.16kg荷重でのMFRを測定した。

〔軟化点(Tm)〕

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をTmとする。測定は、試料をアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、20℃/分で室温まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

3. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物〈B〉、プロピレン系重合体組成物の物性

〔曲げ弾性率(FM)〕 ASTM D790に準拠

試験片 12.7 (幅) × 3.2 (厚さ) × 127 mm (長さ)

スパン間 64 mm

曲げ速度 20 mm/分

[引っ張り弾性率] JIS K6301に準拠

スパン間: 30 mm、

温度 23℃

引張速度 30 mm/min

[アイゾット衝撃強度 (IZ)] ASTM D256に準拠

温度 23℃、-30℃

試験片 12.7 (幅) × 6.4 (厚さ) × 64 (長さ) mm

ノッチは機械加工

[ロックウェル硬度] ASTM D785に準拠

試験片 110 (縦) × 110 (横) × 3 (厚さ) mm

Rスケール

温度 23℃

[JIS A 硬度] JIS K 7215に準拠、プレス成形にて作製した。

【0167】

試験片 35 (縦) × 35 (横) × 3 (厚さ) mm

温度 23℃

[粘弾性]

レオメトリックス社製のRDSIIを用いて62.5 rad/secの周波数で-80～50℃までの動的粘弾性の温度依存性を測定し、ポリプロピレン系重合体[C]のガラス転移温度に起因する減衰率( $\tan \delta$ )のピークと、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物のガラス転移温度に起因する減衰率( $\tan \delta$ )のピークとが分離しているか融合しているか判断した。

【0168】

【製造例1】

充分窒素置換した容量2リットルの攪拌機付きSUS製オートクレープに、23℃でヘキサン845 mlを挿入した。このオートクレープに、攪拌機を回し、

かつ氷水で冷却しながら1-ブテンを155ミリリットルを挿入した。次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、さらに、全圧が8kgとなるようにエチレンで加圧した。オートクレーブの内圧が8kgになったところで、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)の1.0mM/mlデカン溶液を1.0ml窒素で圧入した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンをAl換算で0.3mM、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウムジクロリドを0.001mMの量で含むトルエン溶液0.3mlのトルエン溶液を、窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。

## 【0169】

その後30分間、オートクレーブを内温60℃になるように温度調整し、かつ圧力が8kgとなるように直接的にエチレンの供給を行った。重合開始30分後、オートクレーブにポンプでメタノール5mlを挿入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に21のアセトンを攪拌しながら注いだ。

得られた溶媒を含むゴム鞠状の重合体を130℃、13時間、600 torrで乾燥したところ、1-ブテンを39mmol含むエチレン・1-ブテン共重合体47gが得られた。

## 【0170】

得られたエチレン・1-ブテン共重合体(B-1-1)の基本特性を表1に示す。また、モノマーの種類、仕込み量を変えた以外は同様にして、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B-1-2)～(B-1-4)を得た。

得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B-1-2)～(B-1-4)の基本特性を表1に示す。

## 【0171】

【表 1】

共重合体	B-1-1	B-1-2	B-1-3	B-1-4	B-2-1	B-2-2	B-2-3	B-2-4
$\alpha$ -オレフィン種	1-ブテン	1-ヘキセン	1-オクチン	1-ブテン	1-ブテン	1-オクチン	1-ブテン	1-ヘキセン
$\alpha$ -オレフィン含量(mol%)	39	34	34	64	16	16	10	4.8
エチレン含量(mol%)	61	66	66	36	84	84	90	95.2
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.86	0.855	0.855	0.861	0.872	0.873	0.89	0.908
[ $\eta$ ]	2.3	2.2	2.1	2.2	1.4	1.4	1.4	1.4
Mw/Mn	2.4	2.3	2.3	2.5				
MFR(g/10min)					4.1	4.3	4.2	1.7
MFR10/MFR2	10.2	9.9	9.6	10.5				
MT(g)					0.5	0.4	0.5	1.2
T <sub>g</sub> (°C)	-64	-68	-69	-59	-59	-62	-53	—
結晶化度 (%)	0	0	0	0				
T <sub>m</sub> (°C)					56	64	84	94
400×d-250					99	99	106	113
T $\alpha\beta$ /T $\alpha\alpha$	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B値	1.11	1.07	1.08	1	1.03	1.04	1	1

【0172】

また本発明に用いるプロピレン系重合体 (A) 及び無機充填剤 (C) を表 2、3 にそれぞれ示す。

【0173】

【表 2】

	A-1	A-2
ポリプロピレン種	ホモポリプロピレン	ブロックポリプロピレン
MFR(g/10min)	55	65
常温デカン可溶成分量(wt%)	0.7	10.5
常温デカン可溶成分[ $\eta$ ] (dl/g)	0.7	8.2
常温デカン不溶成分 I5	0.982	0.975
常温デカン不溶成分 MFR(g/10min)	—	135

【0174】

【表 3】

	D
無機充填剤	タルク
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	2.5

【0175】

## 【実施例 1】

エチレン・1-ブテン共重合体(B-1-1) 20重量%と、エチレン系共重合体(B-2-1) 80重量%をラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて60rpm、200℃で5分間混練し、ペレット化して、エチレン・1-ブテン共重合体/エチレン系共重合体ブレブレードペレットを得た。得られたブレブレードペレットについて、引っ張り弾性率、JIS A硬度の評価を行った。結果を表4に示す。

【0176】

## 【実施例 2～5】

表4に示すような配合で、実施例1と同様に引っ張り弾性率とJIS A硬度の評価を行った。結果を表4に示す。

【0177】

## 【比較例 1～2】

表4に示すような配合で、実施例1と同様に引っ張り弾性率とJIS A硬度の評価を行った。結果を表4に示す。

【0178】

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
B-1-1	20	20	20			20	
B-1-2				20			
B-1-3					20		
B-1-4							20
B-2-1	80						
B-2-2		80		80	80		80
B-2-3			80				
B-2-4						80	
密度比(d2/d1)	1.01	1.02	1.03	1.02	1.02	1.06	1.01
引張弾性率(Mpa)	3.6	3.8	15.1	3.2	3.3	20.3	1.5
JISA 硬度	54	56	73	54	54	77	45

【0 1 7 9】

## 【実施例 6】

実施例 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体組成物 (B-1) ペレット 24 重量%に、ホモポリプロピレン (A-1) 66 重量%、タルク 10 重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%、イルガノックス 1010 を 0.1 重量%、イルガノックス 168 を 0.1 重量%加え、二軸押し出し機を用いて、200℃で溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを東芝機械製 55t 射出成形機を用いてシリンダー温度 200℃、金型温度 40℃で射出成形し、物性を評価した。結果を表 5 に示す。

【0 1 8 0】

## 【実施例 7】

$\alpha$ -オレフィンの含量が異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物 (B-2) を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表 5 に示す。

【0 1 8 1】

## 【実施例 8】

$\alpha$ -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物



(B-3)を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 5 に示す。

【0 1 8 2】

【実施例 9】

$\alpha$ -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物

(B-4)を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 5 に示す。

【0 1 8 3】

【実施例 1 0】

$\alpha$ -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物

(B-5)を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 5 に示す。

【0 1 8 4】

【実施例 1 1】

実施例 1 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体組成物 (B-1) ペレット 25 重量%に、ホモポリプロピレン (A-1) 29 重量%、ブロックポリプロピレン (A-2) 36 重量%、タルク 10 重量%、安定剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%、イルガノックス 1010 を 0.1 重量%、イルガノックス 168 を 0.1 重量%加え、二軸押し出し機を用いて、200℃で溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを東芝機械製 55 t 射出成形機を用いてシリンダー温度 200℃、金型温度 40℃で射出成形し、物性を評価した。結果を表 5 に示す。

【0 1 8 5】

【比較例 3】

$\alpha$ -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物

(B-6)を使用した以外は実施例 6 と同様にしてペレットを成形し、評価した。

結果を表 5 に示す。

【0 1 8 6】

【比較例 4】

$\alpha$ -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物(B-7)を使用した以外は実施例6と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表5に示す。

【0187】

【比較例5】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物(B)の代わりにエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(b-1-1)を使用した以外は実施例6と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表5に示す。

【0188】

【比較例6】

$\alpha$ -オレフィン種および含量の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物(B-7)を使用した以外は実施例11と同様にしてペレットを成形し、評価した。結果を表5に示す。

【0189】

【表 5】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
純ポリブチレン	A-1	66	66	66	66	66	29	66	66	66	29
ランダムポリブチレン	A-2						36				36
エチレン・ $\alpha$ -オレフィン 共重合体組成物	B-1	24					25				
	B-2		24								
	B-3			24							
	B-4				24						
	B-5					24					
	B-6							24			
	B-7								24		25
エチレン・ $\alpha$ -オレフィン 共重合体	B-1-1									24	
無機充填剤C	別表	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
FM(Mpa)		2000	1990	2010	2000	2000	1650	2020	1850	1800	1550
IZ(J/m)(23℃)		220	250	200	230	220	640	190	270	200	580
IZ(J/m)(-30℃)		44	50	40	46	46	47	30	45	47	47
TMA(℃)		77	78	80	77	78	67	81	67	64	64
Tan $\delta$ ピーク		分離	分離	分離	分離	分離	分離	分離	分離	融合	分離

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温での引張破断点伸びや耐衝撃性を改質したプロピレン系重合体組成物を提供する。

【解決手段】 特定物性のプロピレン系重合体〈A〉と特定物性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体〈B 1〉および特定物性のエチレン系共重合体〈B 2〉からなる組成物〈B〉および無機充填剤〈C〉からなることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

【選択図】 なし

特2000-211620

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社